I.

ÜBER

UMLAGERUNG VON IMIDOÄTHERN

BEIM ERHITZEN.

II.

VERHALTEN DES ÄTHOXYFUMARSÄUREESTERS

BEIM ERHITZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYR. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 13. APRIL 1901

VON

MAX GOLDSCHMIDT
AUS MÜNCHEN.

WÜRZBURG.
KÖNIGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0248

MEINER TEUREN MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. Wislicenus vom Juni 1899 bis Januar 1901 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

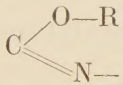
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus, sage ich für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte gütige Unterstützung, sowie für das mir jederzeit entgegengebrachte grosse Wohlwollen den aufrichtigsten Dank.

Allgemeiner Teil.

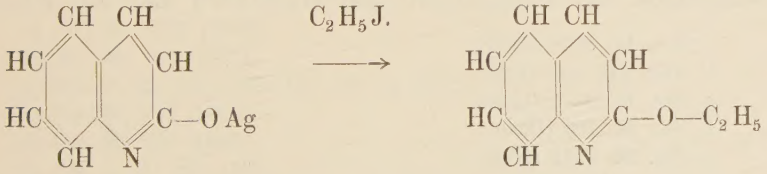
I.

Umlagerung von Imidoäthern in der Hitze.

Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die Metallsalze von Säureamiden können je nach den äusseren Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Reihen von Substitutionsprodukten entstehen.

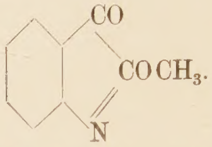
1. Die am Sauerstoff substituierten Imidoäther mit der Atomgruppierung  entstehen im allgemeinen aus den Silbersalzen der Säureamide, wenn dieselben vollkommen trocken, in der Kälte mit Jodalkylen allein oder, wo diese zu heftig wirken, unter Zufügung geringer Mengen von über Natrium getrocknetem Äther behandelt werden.

So entsteht nach Friedländer & Weinberg[1]) aus Silbercarbostyril und Jodäthyl der Sauerstoffester:



[1]) Ber. **15**; 1422 (1882).

nach v. Baeyer und Oeconomides[1]) aus Isatinsilber und Jodmethyl der O-Methyläther des Isatins



Hydroxycaffeïnsilber darf nach E. Fischer[2]) mit Jodäthyl auf 100⁰ erhitzt werden, ohne dass etwas anderes entsteht als Äthoxycaffeïn.

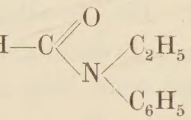
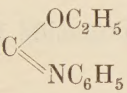
Aus Silbercyanurat mit Jodalkylen erhält man die „normalen", sauerstoffsubstituierten Cyanursäureäther nach Ponomareff[3]), aus Silberbenzamid und Jodäthyl nach Tafel und Enoch[4]) den Benzimidoäthyläther $C_6H_5C\langle^{O-CH_3}_{NH}$. aus Silberformanilid und Jodmethyl nach Comstock[5]) den Phenylformimidomethyläther $HC\langle^{OCH_3}_{NC_6H_5}$ und aus Silbersuccinimid und Jodmethyl nach H. L. Wheeler[6]) den Sauerstoffester

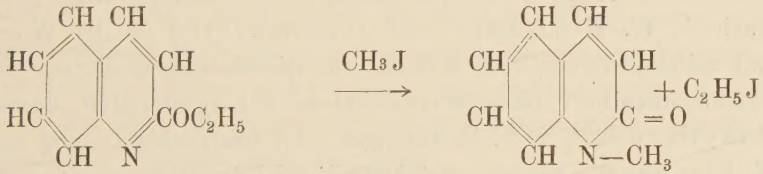
$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-C \end{matrix} \rangle N \quad (=OCH_3).$$

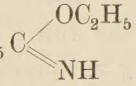
2. a) Die am Stickstoff substituierten Säureamide von der Atomgruppierung $-C\langle^{O}_{N}\rangle R$ können aus den Silbersalzen der Säureamide entstehen, wenn man dieselben in der Wärme mit überschüssigen Jodalkyl behandelt. So erhält man aus Silbercyanurat und Jodalkyl bei längerem Erhitzen auf 120⁰ den stickstoffsubstituierten „Isocyanursäureäther", wie dies aus den Abhandlungen von Limpricht und Habich[7]) und von Pono-

1) Ber. **15**; 2093 (1882).
2) Ann. **215**, 271 (1882).
3) Ber. **18**, 3272 (1885).
4) Ber. **23**, 103 (1890).
5) Ber. **23**, 2274 (1890).
6) Am. J. **13**, 519 (1891) u. **23**, 148 (1900).
7) Ann. **109**, 101 (1859).

mareff[1]) hervorgeht. Ferner entsteht nach E. Fischer[2]) aus Hydroxylcaffeïnsilber und Jodmethyl neben geringen Mengen Äthoxycaffeïn in der Hitze hauptsächlichst Tetramethylharnsäure, die am Stickstoff substituiert ist.

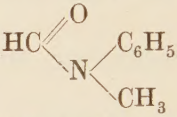
Auch aus Silberformanilid und Jodäthyl erhält man nach H. L. Wheeler[3]) Äthylformanilid  Dieser Forscher nimmt an, dass dabei sich zuerst vorübergehend der sauerstoffsubstituierte Imidoäther  bildet und stützt diese Annahme durch die Ausführungen Knorrs[4]), denen zufolge die 5-Alkoxypyrazole durch Erhitzen mit Jodalkylen in die entsprechenden Antipyrine übergeführt werden können, denen zufolge auch α-Äthoxychinolin oder Äthylcarbostyril[5]) mit Jodmethyl langsam in der Kälte, rasch in der Wärme sich umlagert in Methylchinolon:



Weitere Beweise für diese seine Annahme bringt Wheeler selbst herbei, indem er die Thatsache feststellt, dass Benzimidoäthyläther[6])  beim Erhitzen mit Jodäthyl für sich allein Äthylbenzamid gibt, nach neueren Untersuchungen[7]) sogar schon in der Kälte. In der zuletzt angeführten Abhandlung[8])

1) Ber. **18**, 3270 (1885).
2) Ber. **30**, 569 (1897).
3) Am. J. **21**, 185 (1899) Ber. **32**, 41 (1899).
4) Ber. **28**, 712 (1895).
5) Ber. **30**. 929 (1897).
6) Am. J. **21**, 185 (1898).
7) Am. J. **23**, 140 (1900).
8) l. c. 135—150.

werden die verschiedensten Imidoäther dieser Reaktion mit Erfolg unterworfen und wird auch festgestellt, dass Silbersuccinimid und Methyljodid in der Hitze das N-Methylsuccinimid liefert.

2. b) Alkalisalze geben mit Jodalkylen immer Stickstoffäther. Trocken reagieren sie vielfach mit Jodalkylen in der Kälte nicht. Dies bestätigt Pictét[1]) beim Natriumformanilid, das unter diesen Bedingungen mit Äthyl- und Isobutylbromid nicht reagiert, selbst nicht beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Doch will Pictét und schon vor ihm Norton[2]) aus Natriumformanilid und Jodmethyl Methylformanilid  erhalten haben, was mir, trotz wiederholter, sorgfältiger Versuche, ausgeführt mit nach Analysenresultaten vollkommen trockenem Natriumformanilid nie gelang. Ich konstatierte immer, dass überhaupt keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Dagegen gibt Natriumacetanilid mit Jodmethyl schon in der Kälte nach Hepp[3]) Methylacetanilid, die Alkalicyanurate geben nach A. W. Hofmann[4]) und Ponomareff[5]) in der Wärme mit alkylschwefelsaurem Kalium die stickstoffsubstituierten „Isocyanursäureäther", die auch entstehen bei der sogenannten „nassen Alkylierung", d. h. in wässriger oder alkalischer Lösung nach E. Fischer[6]). Ferner entstehen die Stickstoffäther immer, wenn man Säureamide in wenig Alkohol löst, ein Molekül Alkyljodid zugibt und dann zur Mischung eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Kalilauge nach der Angabe von Pictét[7]). Es ist das also auch ein der nassen Alkylierung entsprechender Vorgang.

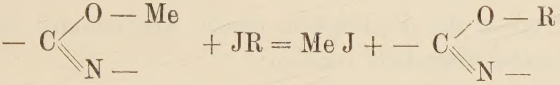
Von Interesse ist hier noch die Angabe von Friedländer und Müller[8]), dass man beim Erhitzen einer alkalischen Lösung

1) Ber. **21** I, 1107 (1888).
2) Ber. **20** II, 2273 (1887).
3) Ber. **10**, 328 (1877).
4) Ber. **18**, 2796 (1885).
5) Ber. **18**, 3270 (1885).
6) Ber. **30**, 2616 (Anmerkg.) (1897).
7) l. c.
8) Ber. **20**, 2009 (1887).

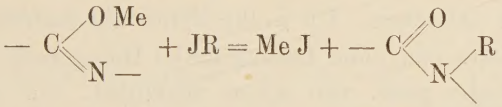
von Carbostyril mit Jodmethyl neben dem als Hauptprodukt auftretenden N-Methylderivat um so mehr Sauerstoffäther erhält, je konzentrierter die alkalische Lösung des Carbostyrils ist, d. h. also um so weniger hydrolisiert das Alkalisalz ist.

Aus dem bisher angeführten Material lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

„Sauerstoffäther erscheinen als Produkte direkter Substitution, da Metallsalze das Metall wohl am Sauerstoff enthalten:



Bei der Bildung der Stickstoffäther muss wohl eine Umlagerung angenommen werden:



W. Wislicenus[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass hiebei die äusseren Bedingungen der Reaktion (Temperatur etc.) eine wesentliche Rolle spielen und unterscheidet danach „Zwangs- oder Substitutionsreaktionen“ und „freie Reaktionen.“

Er hat über die Umsetzung von Metallverbindungen mit Halogenalkylen folgende Sätze aufgestellt:

„1. Es kann direkte Substitution eintreten, bei welcher die eingeführten Atomgruppen den Platz des Metallatoms einnehmen („Zwangsreaktion“).

2. Die günstigsten Bedingungen für den Eintritt dieser Art der Umsetzung sind: niedere Temperatur, Vermeidung von Lösungsmitteln, Anwendung möglichst unlöslicher Metallverbindungen (nach bisheriger Erfahrung namentlich der Silbersalze).

3. Diesem Verlaufe der Reaktion wirken häufig konstitutive Einflüsse entgegen, welche die Hervorbringung **begünstigterer** und **beständigerer** Produkte anstreben („Freie Reaktionen“). Es entstehen dann

[1]) Ann. **312**, 54—59 (1900).

Derivate, bei denen der Substituent eine andere als die Metallbindungsstelle besetzt.

4. Die günstigsten Bedingungen für diese Art der Umsetzung sind: Hohe Temperatur, Anwendung von Lösungsmitteln, namentlich von stark dissociierenden, Benützung möglichst löslicher Metallverbindungen, also namentlich der Alkalisalze, besonders in wässriger Lösung."

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Anschauung sollten nun einige Versuche angestellt werden:

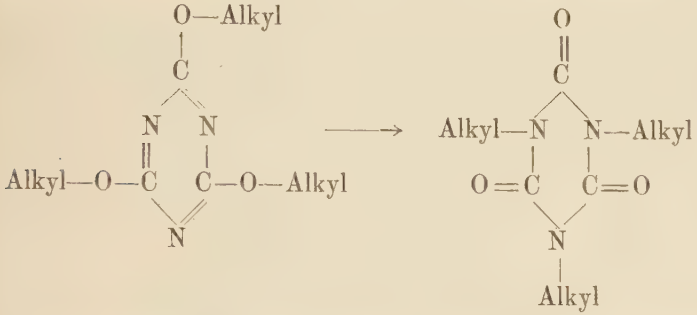
1. Es ist bisher ausser den Friedländer'schen kein Fall bekannt, dass aus Alkalisalzen bei niedriger Temperatur Sauerstoffäther entstehen. Ich wollte daher auf Natriumformanilid in der Kälte und ohne Lösungsmittel Halogenalkyl einwirken lassen, habe aber, wie schon angeführt, nur konstatieren können, dass eben unter diesen Bedingungen keine Reaktion eintritt.

2. Wenn sich unter den Bedingungen der „freien Reaktion" immer die Stickstoffäther bilden, wie bekannt ist, so ist die obige Anschauung nur dann haltbar, wenn sich diese Äther stets als die „stabileren" Formen erweisen, zu deren Bildung eine viel grössere Tendenz besteht, als zur Bildung von Sauerstoffäthern. Ein solches Verhältnis zwischen den beiden Isomeren sollte sich nun auch dadurch erkennen lassen, dass bei einfacher Temperaturerhöhung eine Umlagerung der labilen in die stabilen Formen eintritt, aber nicht umgekehrt. Es ist selbstverständlich, dass dies Verhalten noch kein Beweis für die Richtigkeit obiger Annahmen ist, sondern nur als eine derselben „günstige Thatsache" aufgefasst werden kann.

In der Litteratur finden sich solche Umlagerungen vereinzelt schon erwähnt:

So geht der „normale" Cyanursäureester nach A. W. Hof-

mann[1]), Mulder[2]) und Ponomareff[3]) bei längerem Erhitzen für sich allein auf 180—200° in den Isocyanursäureester über.



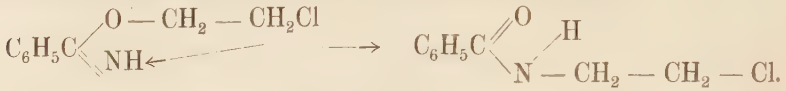
Entsprechende Vorgänge sind: 1. Der Übergang der Alkylrhodanide in die stickstoffsubstituierten Senföle beim Erhitzen auf 180—185° nach Hofmann[4]).

2. Die Verwandlung der Isocyanide oder Carbylamine in die isomeren Säurenitrile beim Erhitzen auf 230—250° nach J. U. Nef.[5]).

Auf einen vierten Umlagerungsfall machte uns Herr Prof. Gabriel brieflich aufmerksam. Gabriel und Neumann[6]) stellten den Benzimido-β-chloräthyläther $C_6H_5C(OCH_2{-}CH_2{-}Cl)(NH)$ dar aus Benzonitril und Äthylenchlorhydrin nach der Pinnerschen Methode[7]) und wiesen nach, dass diese Verbindung, ein Öl, beim Erhitzen auf dem Wasserbade plötzlich erstarrte, um dann

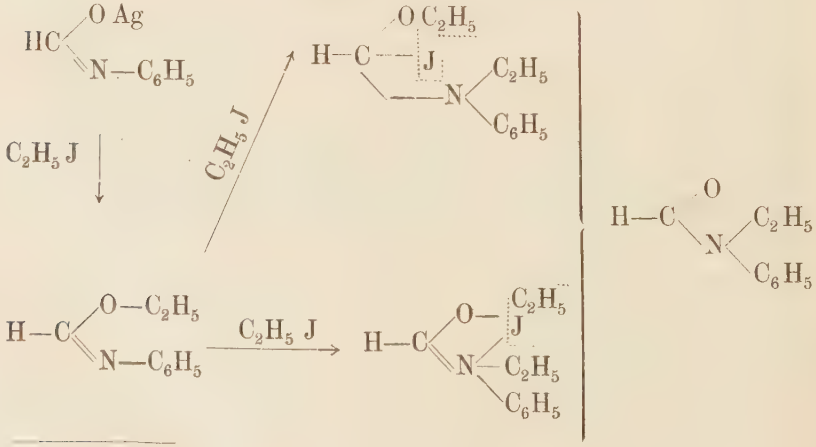
1) Ber. **3**; 273 (1870).
2) Ber. **16**; (R), 360 (1883).
3) Ber. **18**; 3266 (1885).
4) Ber. **13**; 1350 (1880).
5) Ann. **280**; 295 (1894).
6) Ber. **25**, II. 2386 (1892).
7) Pinner „Imidoäther" S. 53.

wieder zu schmelzen. Beim Erkalten hatte dann das letzte Produkt den Schmelzpunkt und den Chlorgehalt des Chloräthylbenzamids $C_6H_5C(=O)-NH-CH_2-CH_2-Cl$, so dass Gabriel glaubt, daraus auf eine Wanderung des Chloräthylradikals vom Sauerstoff zum Stickstoff schliessen zu können nach der Gleichung:



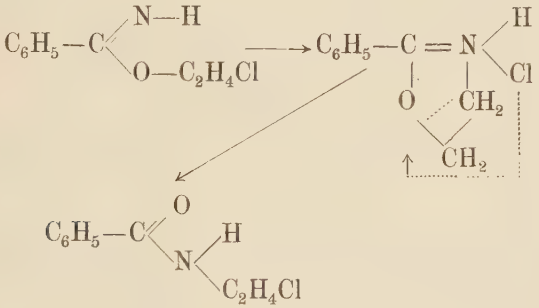
Da ich aber nachwies, dass der analoge Benzimidomethyläther $C_6H_5C(=NH)-O-CH_3$ beim Erhitzen sich nicht umlagert, vielmehr in Benzonitril und Methylalkohol zerfällt, so glaube ich, dass sich dies bei allen Imidoäthern zeigen wird, die nicht am Stickstoff alkyliert oder phenyliert sind.

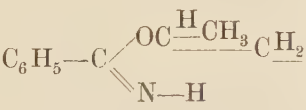
Die Gabriel'sche Reaktion erklärt sich wohl anders; sie ist nicht eine einfache Verschiebung der Chloräthylgruppe innerhalb des Moleküls, sondern verläuft in zwei Phasen, die sich auch durch das intermediäre Erstarren und Wiederschmelzen andeuten. Sie erscheint mir vollkommen analog zu sein der obenerwähnten, von Wheeler entdeckten Umlagerung der Imidoäther in Säureamide beim Erwärmen mit Halogenalkylen, die sich hierbei anlagern und in anderer Art wieder abspalten, wie dies von Wheeler[1]) folgendermassen formuliert wird:

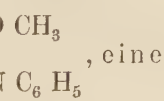


[1]) Am. J. **21**, 185 (1889).

Die Gabriel'sche Umlagerung erfolgt auch bei derselben Temperatur wie die Wheeler'sche (auf dem Wasserbade!), während für intramolekulare Umlagerungen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, viel höhere Temperaturen nötig sind. Ich halte es deshalb für wahrscheinlich, dass die Reaktion von Gabriel ein spezieller Fall der Wheeler'schen Reaktion ist, nur mit dem Unterschiede, dass sich das Halogenalkyl hier schon **im** Molekül befindet. Die Umlagerung wäre also folgendermassen zu formulieren:

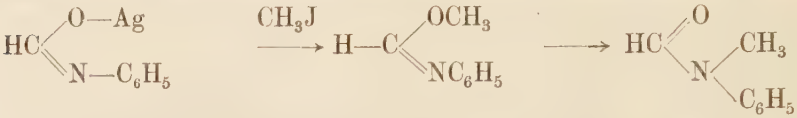


Das Zwischenglied wäre das von Gabriel erwähnte, bei seiner Umlagerung intermediär auftretende, feste Zwischenprodukt. Um eine solche Umlagerung in einem ähnlichen Falle nachzuweisen, suchte ich den bisher unbekannten Benzimido-α-methyl-β-chloräthyläther  nach der Pinner'schen Reaktion aus Propylenchlorhydrin und Benzonitril herzustellen und ihn auf seine Umlagerungsfähigkeit zu prüfen. Da ich jedoch nie analysenreine Substanzen erhielt, gab ich die Versuche auf.

Dagegen konnte ich die erwartete Umlagerung beim Erhitzen verschiedener Imidoäther des Formanilids und bei den bisher unbekannten Phenylbenzimidomethyläther  , einen Sauerstoffäther des Benzanilids, konstatieren[1]).

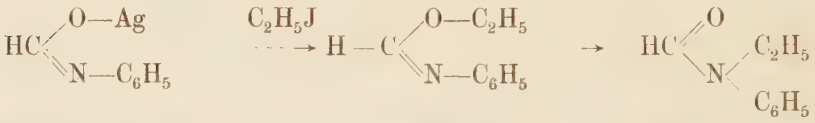
[1]) Imidoäther des Acetanilids konnten nicht dargestellt werden, da in der Litteratur kein Silberacetanilid erwähnt ist, und da alle Versuche meiner-

Der Phenylformimidomethyläther vom Sdp. 196—198° lagerte sich beim Erhitzen in Methylformanilid vom Sdp. 253° um:



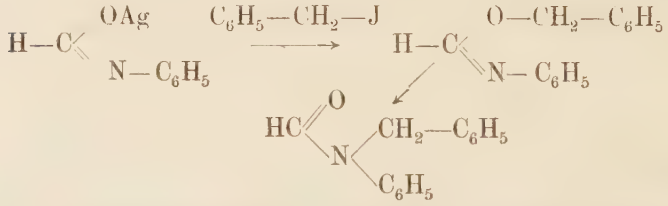
Die günstigste Umlagerungstemperatur liegt bei 230—240°. Es gingen etwa 40% in den höher siedenden Stickstoffäther über. Daneben traten mehrere anderweitige Zersetzungsprodukte auf.

Der Phenylformimidoäthyläther vom Spd. 213—215° wurde ebenfalls auf 230—240° erhitzt und zeigte dann den Spd. 250—255° des zu erwartenden Aethylformanilids:



65% des Imidoäthers lagerten sich um; es ging diese Umlagerung also glatter als beim Methyläther vor sich.

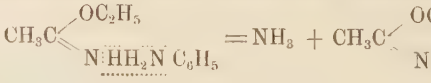
Ein Phenylformimidobenzyläther sollte aus Silberformanilid und Benzyljodid erhalten werden und bei der Umlagerung Benzylformanilid ergeben:



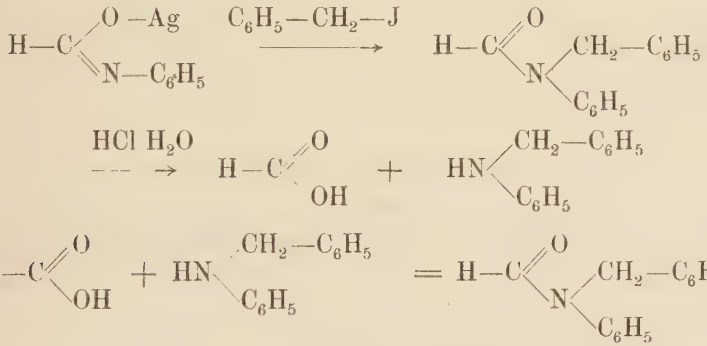
Ich erhielt bei einer 1. Benzylierung des Formanilids, die mit überschüssigem Benzyljodid durchgeführt wurde, ein Öl von inkonstantem Siedepunkt, aus dem durch Fraktionieren ein fester Körper isoliert wurde, der, aus Ligroin umkrystallisiert, Analysen ergab,

---

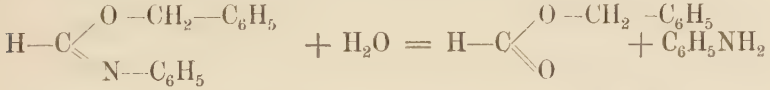
seits, dieses Silbersalz herzustellen, negatives Resultat ergaben. Diese Imidoäther des Acetanilids könnten wohl bloss nach Lossen (Ann. **265**, 138 (1891) erhalten werden aus (nach Pinner hergestellten) Acetimidoäthern und Anilin:



welche auf benzyliertes Formanilid stimmten. Da dieses Produkt bei der Verseifung Benzylanilin ergab, da ferner aus letzterem und 100%iger Ameisensäure das gleiche Benzylprodukt mit den gleichen Eigenschaften entstand, so war die Identität dieses Körpers mit dem „Stickstoffäther“ nachgewiesen:



Ein allenfalls entstandener „Sauerstoffäther“ hätte beim Erhitzen als Verseifungsprodukt Anilin ergeben müssen:



Dieses unerwartete Resultat konnte auf zweierlei Weise erklärt werden: Entweder war die Einwirkung in diesem Falle schon in der Kälte so verlaufen, wie dies Wheeler für die Einwirkung von Jodäthyl in der Wärme gefunden hat, oder der zuerst in normaler Weise gebildete Phenylformimidobenzyläther hat sich bei der fraktionierten Destillation umgelagert.

Um nun sicher das Eintreten der Wheeler'schen Reaktion zu verhindern, wurde bei einer zweiten Benzylierung vorsichtig ein Ueberschuss von Benzyljodid vermieden. Das Silberformanilid wurde in mit Natrium gertrocknetem Äther suspendiert und nach Verlauf je einer halben Stunde wurde je der 20. Teil der theoretischen Menge von Benzyljodid unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. So erhielt ich ein Rohöl, das bei Einleiten von Salzsäuregas unter Abkühlung salzsaures Anilin abschied.

Deshalb wurde das Rohöl zur Entfernung des Anilins bei den weiteren Benzylierungen stets mit stark verdünnter Schwefelsäure

gewaschen und erst dann der fraktionierten Destillation unterworfen.

Der in Schwefelsäure lösliche Teil bestand zum grössten Teil aus Anilin; der unlösliche Teil ergab, in seine Fraktionen getrennt, die Anwesenheit von Benzylformanilid und Ameisensäurebenzyläther $C_6H_5CH_2O-CHO$. Eine mittlere Fraktion, die nicht analysenrein herstellbar war, ergab als Verseifungsprodukte Anilin und Benzylanilin; beim Erhitzen derselben wurden grössere Mengen Anilin als Spaltungsprodukt erhalten.

Trotz sorgfältigst ausgeführter Versuche war es also hier nicht gelungen, einen Phenylformimidobenzyläther zu erhalten, wohl aber waren immer grössere oder kleinere Mengen des ensprechenden Stickstoffäthers entstanden, ein Anzeichen dafür, dass je höher molekular die eintretende Alkyl- bezw. Alphylgruppe ist, umso grösser die Tendenz zur Bildung der Stickstoffäther ist.

Das Auftreten von Ameisensäurebenzylester und Anilin als Reaktionsprodukte weist vielleicht darauf hin, dass ein äusserst unbeständiger Sauerstoffester intermediär entstanden, aber durch Einwirkung von Feuchtigkeit zersetzt wurde:

$$HC\begin{matrix}\diagup O-CH_2-C_6H_5\\ \diagdown N-C_6H_5\end{matrix} + H_2O = H\,.\,CO(O\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5) + C_6H_5NH_2$$

Doch konnten auch bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser (also beim Vermeiden des Ausschüttelns mit Säuren) die beiden Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Da der Ameisensäurebenzylester ein bisher unbekannter Körper ist, so wurde derselbe zum Vergleich aus Ameisensäure und Benzylalkohol hergestellt.

Der Phenylbenzimidomethyläther $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O-CH_3\\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix}$ war bisher unbekannt, dagegen war der entsprechende Äthyläther von Lossen[1]) schon dargestellt worden. Die günstigste Umlagerungstemperatur lag bei 270° und wurden 33° umgelagert zu Methyl-

[1]) Ann. **265**; 138 (1891).

benzanilid $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown N\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown C_6H_5\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$, das als solches gut charakterisiert werden konnte.

Nach diesen Versuchen war es interessant, ein in Wasser lösliches Silbersalz zu alkylieren, weshalb ich zur Methylierung des Silbersalzes des 1-Phenyl-3,6-0-piperazons oder β-Succinylphenylhydrazins

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-NH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2-CO-N-C_6H_5 \end{array}$$

schritt. Michaelis[1]) hatte bereits ein Methylprodukt hergestellt. Nach seiner Methode (Alkylierung in alkoholischer Silbersalzlösung) erhielt ich kein Methylprodukt, sondern — durch Einwirkung von vorhandenem Wasser — das 1-Phenyl-3,6-0-piperazon zurückgebildet. Auch bei einer sogenannten nassen Methylierung, d. h. bei Anwendung einer wässrigen Silbersalzlösung, trat kein Methylierungsprodukt, sondern das erwähnte Piperazon auf. Die trockene Methylierung dagegen ergab einen Körper vom Schmp. 146—147 ^{0} (Michaelis giebt 180 ^{0} an), dessen Analysen auf das 1-Phenyl-2-Methyl-3,6-0-piperazon

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-NCH_3 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2-CO-N-C_6H_5 \end{array}$$

stimmten. Umlagerungsversuche durch Erhitzen ergaben entweder das gleiche Produkt zurück, oder bei höherer Temperatur vollkommene Zersetzung. Auch die Wheeler'sche Reaktion ergab kein anderes Produkt, so dass anscheinend bloss eine Reihe von Alkylierungsprodukten bei diesem Piperazon vorhanden ist, da auch Alkalisalze nach Michaelis die gleichen Produkte liefern.

Durch die besprochenen Versuche ist jedenfalls nachgewiesen, dass eine ausgesprochene Tendenz zur Umlagerung der Imidoäther in die entsprechende Säureamide vorhanden ist. Wenn es erlaubt ist, und es liegt nahe, dies zu vermuten, so darf man eine solche Umlagerungstendenz, wie sie die Imidoäther zeigen, auch den entsprechenden Wasserstoffverbindungen oder Isoformen der Säureamide zuschreiben:

---

1) Ber. **26**; 677 (1893).

Nur muss eine solche Umlagerung ungleich viel leichter eintreten, als bei den Äthern, wo der Transport der schwerbeweglichen Alkylgruppen von einer Bindungsstelle an die andere ein grosses Hindernis bildet und, wie gezeigt, einer Temperatur von über 200° bedarf.

Bei den Säureamiden wird also höchst wahrscheinlich die Amidform weit beständiger sein als die Imidform, die nur in Salzen vorzukommen scheint; da auch die cyklischen Säureamide die gleiche Tendenz zeigen, so werden sie alle die gleiche Struktur besitzen, also „Lactame" sein.

II.

Verhalten des Äthoxyfumarsäureesters und Äthoxycrotonsäureesters beim Erhitzen.

Claisen[1]) wies nach, dass der Isoacetophenonäthyläther, der am Sauerstoff substituiert ist, beim Erhitzen in das kohlenstoffsubstituierte Phenylpropylketon umgewandelt wird:

Anscheinend wandert hier das Alkyl vom Sauerstoff zum Kohlenstoff, wie bei den Imidoäthern eine Wanderung vom Sauerstoff zum Stickstoff konstatiert werden konnte. Dies auch beim Äthoxyfumarsäureester nachzuweisen, hatten die folgenden Versuche bezweckt. War die Claisen'sche Reaktion allgemein auf

[1]) Ber. **29**; 2931 1896).

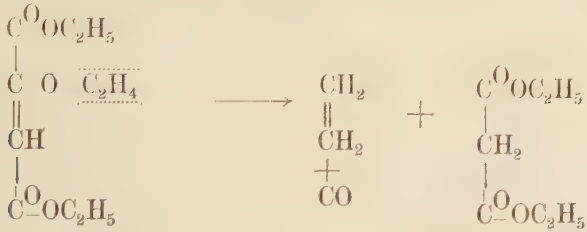
Ketone anwendbar, so musste der Ester beim Erhitzen Kohlenoxyd abspalten und in den Äthylmalonsäureester übergehen:

$$C^{O}_{-}OC_2H_5 - C^{OC_2H_5}_{=}C^{H}_{-} - C^{O}_{-}OC_2H_5$$

$$\downarrow$$

$$CO + C^{O}_{-}OC_2H_5 - C^{H}_{-}C_2H_5(C^{O}_{-}OC_2H_5).$$

Da das erhitzte Produkt nach den Analysenresultaten auf Malonsäureester stimmte, da ferner durch Verseifungsversuche keine Identifizierung mit Äthylmalonsäure herbeigeführt werden konnte, und da der Spd. (196—198°, gewöhnlicher Druck) auf Malonsäureester nach Angaben von Wiens[1]) stimmte, musste die Reaktion in folgender Weise vor sich gegangen sein:

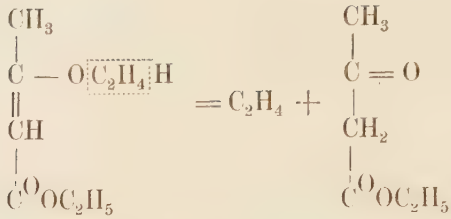


Die Erhitzungsgase wurden deshalb unter Wasser in einer Glasglocke aufgefangen. Sie brannten mit leuchtender Flamme und wurden, in Röhren verteilt, über Bromwasser behufs Absorption stehen gelassen. 40 % des Gases verschwanden auf diese Weise. Doch konnte kein Äthylenbromid isoliert verden, da die Gasmenge zu gering war.

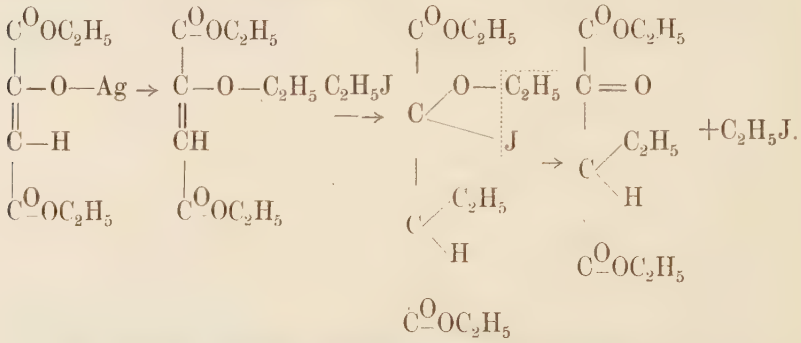
Den gleichen Versuch wiederholten wir mit dem Äthoxycrotonsäureester $CH_3-C^{OC_2H_5}_{=}C^{H}C^{O}_{-}OC_2H_5$.

Derselbe zeigte vor dem Erhitzen keine Eisenchloridreaktion, während das erhitzte Öl die rote Farbenreaktion des Acetessigesters zeigte. Die bei der Erhitzung entstandenen Gase brannten ebenfalls mit leuchtender Flamme und wurden z. T. von Brom absorbiert. Auch hier scheint also die Reaktion in ähnlicher Weise vor sich gegangen zu sein:

[1]) Ann **253**; 298 (1889).



Ein weiterer Versuch ging dahin, festzustellen, ob die Wheelersche Reaktion auch auf den Silberoxalessigester übertragbar, ob also beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Jodäthyl im geschlossenen Rohre statt des Äthoxyfumarsäureesters der kohlenstoffsubstituierte Äthyloxalessigester entsteht nach der Gleichung:



Das erhitzte Produkt ergab keinen höheren Prozentsatz an in Natronlauge löslichem Nebenprodukt, das immer bei der Darstellung des Äthoxyfumarsäureesters auftritt. Das in Natronlauge unlösliche Öl hatte die Eigenschaften des Äthoxyfumarsäureesters. Äthyloxalessigester war nicht oder höchstens nur in ganz kleinen Mengen enstanden.

Experimenteller Teil.

I.

Umlagerung von Imidoäthern.

Formanilid:

Dasselbe wurde hergestellt nach den Angaben von Tobias[1]) und Wallach[2]); doch wandte ich 100%ige Ameisensäure an. Statt das fertige Produkt nach dem Erhitzen auf 200° (gewöhnlicher Druck) erkalten zu lassen und dann aus Äther umzukrystallisieren, destillierte ich es im Vacuum und erhielt es so nach zweimaliger Destillation vollkommen farblos mit dem richtigen Schmp. 46° und dem Sdp. 155—165°/18 mm.

Natriumformanilid:

1. Nach Tobias[3]) aus Formanilid und Natronlauge in alkoholischer Lösung hergestellt, erwies es sich nach des Autors Angaben als wasserhaltig:

I., 0,3203 g Subst.: 0,0461 g Na; II. 0,2634 g Subst.: 0,0390 g Na

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_5N=C\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}.H_2O$:
I., 14,38 % Na.	II., 14,80 % Na	14.2 % Na

[1]) Ber. **15** II, 2443 (1882).
[2]) Ber. **16**; 145 (1883).
[3]) l. c.

2. Um das für meine Versuche nötige vollkommen wasserfreie Natriumformanilid zu erhalten, löste ich daher 1 Molekül Natriumdraht in einer Lösung von 1 Molekül Formanilid in der 10fachen Menge trockenen Benzols auf und erhielt nach einhalbstündigem Kochen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler ein Natriumsalz, das sich als wasserfrei erwies, denn:

0,2038 g Subst.: 0,0326 g Na

Gefunden:	$C_6H_5N = C\begin{cases} O\,Na \\ H \end{cases}$ wasserfrei:
15,99 %	16,08 %

Versuch der Methylierung:

Ich schüttelte 1,7 g des feingeriebenen Natriumsalzes 20 Stunden lang in der Kälte mit der 10fachen Menge Jodmethyl. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodids blieben 1/10 ccm eines Öls zurück, das keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Die Einwirkung ist also minimal. Das im Filter zurückbleibende Natriumsalz gab beim Kochen mit Salzsäure und nachfolgender Neutralisation 0,9 g Anilin, entsprechend 1,4 g des Natriumsalzes (statt der angewandten 1,7 g).

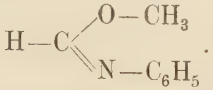
Silberformanilid:

Dasselbe wurde aus Formanilid nach Comstock[1]) hergestellt. Um dasselbe möglichst rasch trocken zu bekommen, wurde es nach dem Absaugen mit Alkohol und absolutem Äther nachgewaschen; dann wurde das Salz längere Zeit zwischen Filtrierpapier in der Filterpresse abgepresst, im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich noch bei 70° im Luftbad vollkommen getrocknet, was immer 4—6 Tage in Anspruch nahm. Bei Erwärmen auf 80° zersetzt sich das Salz und färbt sich schwarz. Je heller das Silbersalz nach dem Trocknen war, desto brauchbarer erwies es sich zur Umsetzung.

---

[1]) Ber. **23** III., 659 (1890).

Phenylformimidomethyläther:

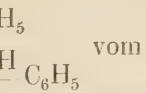


Nach Comstock[1]) entsteht derselbe bei trockener Methylierung des Silberformanilids. Ich erhielt dabei das bei gewöhnlichem Druck bei 196—198° unzersetzt siedende farblose Öl (95—100°/28 mm).

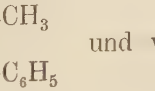
Um die günstigste Umlagerungstemperatur zu bestimmen, wurde bei diesem und den übrigen Imidoäthern folgendermassen verfahren: Ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge wurde mit ca. 1 g des Äthers beschickt. Das Röhrchen wurde dann mit Kapillare versehen, evacuiert und zugeschmolzen, im Schwefelsäurebad so hoch erhitzt, dass keine allzustarke Färbung, die die beginnende Zersetzung anzeigt, auftrat. In den meisten Fällen war dann nach 6stündigem Erhitzen die zu erwartende Siedepunktsänderung eingetreten. War dies noch nicht zu konstatieren, so wurde von neuem höher erhitzt.

Nachdem so die günstigste Temparatur bestimmt war, wurden grössere Mengen des Äthers in leicht schmelzbaren Einschmelzröhren, die nach der Füllung evacuiert wurden, eingeschlossen und im Bombenofen während 6—12 Stunden auf die festgestellte Temperatur erhitzt.

In diesem speziellen Falle lag die Temperatur bei 230—240°. Nach erfolgtem Erhitzen wurde das Produkt fraktioniert. Es ging ein Teil (von 10 g : 3,9 g) bei 252° über. Als Zersetzungsprodukte traten auf: ein nicht brennbares Gas, Diphenylmethenylamidin



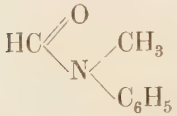
vom Schmp. 136° (entstanden aus Anilin und unverändertem Imidoäther), ferner nach dem Geruche etwas Isonitril. Das durch mehrfache Destillation analysenrein erhaltene Erhitzungsprodukt vom Sdp. 253° ist Methylformanilid



und wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

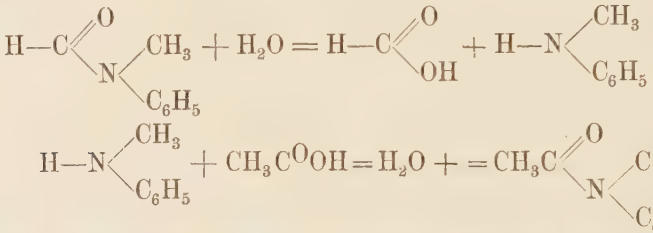
1) l. c.

0,1863 g Subst.: 17,9 ccm N (24°, 755,5 mm)



Ber.: 10,37 %. Gef.: 10,70 %.

Zur besseren Charakterisierung wurde das erhaltene Methylformanilid verseift und das Verseifungsprodukt acetyliert. Es musste so nach der Gleichung



Methylanilin und hieraus Methylacetanilid entstehen. In diesem und in den folgenden Fällen wurde in folgender Weise verfahren:

1. Verseifung mit Kalilauge: 1 Molekül des Öls wird mit 2—3 Molekülen Kalilauge, gelöst in wenig Wasser, gemischt und Alkohol bis zur Lösung des Öls zugegeben; 5—6stündiges Erhitzen am Rückflusskühler genügen zur Verseifung. Das Verseifungsprodukt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen.
2. Verseifung mit konzentrierter Salzsäure: 1 Molekül des Öls wird mit 2—3 Molekülen Salzsäure vom sp. G. 1,185 in gleicher Weise am Rückflusskühler erwärmt, das entstandene, meist feste salzsaure Salz durch Natronlauge in die Base übergeführt und diese der Wasserdampfdestillation unterworfen.
3. Acetylierung: Die Base wird mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt; das enstandene Produkt wird fraktioniert und auch das Acetylprodukt durch Destillation im Vacuum gereinigt und dann umkrystallisiert.

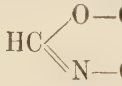
In diesem speziellen Falle erhielt ich Methylanilin vom Sdp. 190—192° und daraus nach dem Acetylieren und Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids Methylacetanilid vom richtigen Schmp. 102° und den Eigenschaften, die dieser Verbindung zukommen:

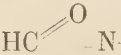
0,1449 g Subst.: 12,1 ccm N (20°; 746,5 mm)

Gefunden:	Ber. für: $C_6H_5N{=}CH_3C{=}O{-}CH_3$;	$C_6H_5N{=}H C{=}O{-}CH_3$
9,35%	9,39%	10,37%.

Hierdurch ist nachgewiesen, dass die Methylgruppe durch das Erhitzen des Äthers an den Stickstoff gewandert ist. Eine Verseifung des Ausgangsproduktes, also des Phenylformimidomethyläthers wurde aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt, jedoch beim entsprechenden Äthyläther (s. d.) versucht.

Phenylformimidoäthyläther.



Derselbe wurde von Comstock und Clapp[1]) aus Silberformanilid erhalten vom Sdp. 213—215°/761 mm. Ich fand den Sdp. zu 96°/10 mm, die günstigste Umlagerungstemperatur bei 230—240°. Die fraktionierte Destillation nach der Erhitzung ergab 65% (aus 10 g etwa 6,4 g) des angewandten Öls vom höheren Sdp. 128—130°/11—12 mm oder 250—255° bei gewöhnlichem Druck. Das zu erwartende Äthylformanilid  hat nach Wechler und Johnson[2]) den Sdp. 259—263°. Dasselbe ergab beim Verseifen mit Kalilauge Äthylanilin vom Sdp. 202—204°/741 mm. Beim Acetylieren erhielt ich daraus nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther Äthylacetanilid vom richtigen Schmp. 54,5°—55,5°, dessen Eigenschaften genau übereinstimmten mit dem direkt aus reinem Äthylanilin hergestellten Äthylacetanilid:

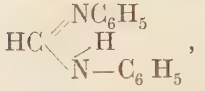
0,1341 g Subst.: 10,1 ccm N (18,5°, 748 mm).

Gefunden:	Ber. für
8,59% N.	8,59% N.

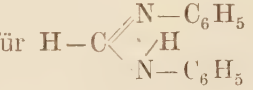
Auch hier ist also der Nachweis für eine Wanderung der Äthylgruppe an den Stickstoff erbracht.

---

[1]) Am. J. **13**, 527 (1891).
[2]) Am. J. **21**, 185 (1899).

Zur Kontrolle wurde auch der reine, unveränderte Phenylformimidoäthyläther mit Kalilauge verseift und mit Wasserdämpfen destilliert. In der Vorlage fand sich Diphenylmethenylamidin  , entstanden durch Einwirkung von Anilin auf noch unveränderten Imidoäther. Dasselbe zeigte sich als mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es muss also das Amidin sich erst in der Vorlage aus seinen Komponenten gebildet haben, d. h. der Imidoäther muss mit Wasserdämpfen flüchtig sein. Das im reinsten Zustand durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltene Amidin zeigte den Schmp. 140° (Beilstein[1]) gibt 136° an). Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1804 g Subst.: 22,95 ccm N (22°; 744,5 mm)

Gefunden:	Ber. für 
14,18 %.	14,28 %.

Die Verseifung verläuft also anders als beim Äthylformanilid. Freies Anilin konnte ich trotz wiederholter Versuche nicht erhalten, obwohl es als Verseifungsprodukt des Imidoäthers zu erwarten gewesen wäre.

Benzyljodid.

Benzyljodid wurde nach den Angaben von Kumpf[2]) aus Benzylchlorid, Jodkalium und Alkohol dargestellt in Mengen bis zu 200 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus gut gekühltem Alkohol erwies es sich als vollkommen rein.

I. Benzylierung des Silberformanilids:

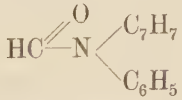
Silberformanilid (40 g) wurde in kleinen Portionen innerhalb 1/4 Stunde in eine absolut ätherische Lösung von überschüssigem Benzyljodid (40 g Jodid in 50 g Äther) eingetragen; während dieser Operation wurde durch Kältemischung stark gekühlt, so dass

1) Beilstein II, 346.
2) Ann. **224**, 126 (1884).

die Temperatur des Reaktionsgemisches die Siedetemperatur des Äthers nie überschritt. Nach 10 stündigem Schütteln an der Schüttelmaschine wurde filtriert, der Äther auf dem Wasserbade entfernt. Es hinterblieb ein dunkelbraun gefärbtes Rohöl (30 g oder 81 % der zu erwartenden Menge an Benzylprodukt), das nicht mehr zu Thränen reizte, also keine erheblichen Mengen von Benzyljodid mehr enthielt. Dasselbe wurde der fraktionierten Vacuumdestillation unterworfen. Die Reinigung der einzelnen Fraktionen war immer mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie sich bald gelb färbten. Die 1. Fraktion (82—90°/17 mm) gab die Chlorkalk- und die Isonitrilreaktion des Anilins und als Acetylierungsprodukt Acetanilid vom richtigen Schmelzpunkt, war also Anilin. Die 2. Fraktion (90—110°/17 mm) gab auch die obigen Anilinreaktionen, war also jedenfalls noch mit Anilin verunreinigt. Bei späteren Benzylierungen erwies sich diese Fraktion als stickstofffrei und bestand aus Ameisensäurebenzyläther, wie dies später beschrieben werden wird. Die 3. Fraktion (5 g vom Sdp. 110 bis 170°/17 mm) konnte trotz wiederholter Destillation nie farblos und analysenrein erhalten werden. Beim Verseifen ergab sie die Anwesenheit von Anilin und später zu besprechendem Benzylanilin. Ein reineres, dieser Fraktion entsprechendes Produkt wurde bei der 2. Benzylierung erhalten und wird dort besprochen werden. Die 4. Fraktion (170—198°/17 mm) liess sich beim weiteren Fraktionieren trennen in einen Teil vom Sdp. 170—195° und in eine kleine Menge vom Sdp. der 5. Fraktion. Diese vier Fraktionen bildeten den Hauptteil (15 g) des Rohöls.

Die 5. Fraktion (8 g vom Sdp. 197°/11 mm) zeichnete sich dadurch aus, dass sie schon bei der 1. Destillation verhältnismässig rein erschien. Sie erwies sich als

Benzylformanilid.



oder $C_{14}H_{13}NO$.

Dasselbe erstarrte noch in der Vorlage und zeigte dann den Schmp. 42—44°, der durch Umkrystallisieren aus Ligroin auf

48—49° stieg. Die Konstitution der bisher unbekannten Verbindung ergab sich aus der Analyse, aus seinen Verseifungsprodukten und aus der Identität mit dem aus Benzylanilin durch Ameisensäure hergestelltem Formylprodukt.

Die Analysen mussten in einem 1,5 m langen Verbrennungsrohr ausgeführt werden, da bei Verwendung kleinerer Röhren der Kohlenstoffgehalt innerhalb grösserer Grenzen schwankte, die Verbrennung also als eine unvollkommene erschien. Ich erhielt folgende Analysenresultate:

0,1630 g Subst.: 0,0921 g H_2O, 0,4767 g CO_2
0,1871 g Subst.: 10,8 ccm N (19,5°; 747,5 mm)

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO$
C 79,77 %	79,62 %
H 6,32 %	6,16 %
N 6,53 %	6,63 %.

Verseifung des Benzylformanilids:

4 stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure: es resultierte ein weisses, blättrig krystallinisches, stark glänzendes, salzsaures Salz, das in heissem Alkohol leicht löslich und so gut umkrystallisiert werden kann, insbesondere auf Zusatz von Äther, in dem das Salz sehr schwer löslich. Durch kochendes Wasser wird es zersetzt. Öfteres Umkrystallisieren ergab den Schmp. 215—217° während Bernthsen[1]) den Schmp. 197° angiebt. Eine Chlorbestimmung ergab:

0,2060 g Subst. 0,1330 g Ag Cl.

Gefunden: 16,06 % Cl. Ber. für $C_{13}H_{14}NCl$.: 16,17 % Cl.

Es war also salzsaures Benzanilin entstanden $C_6H_5.N\begin{matrix}H.HCl\\ \\ C_7H_7\end{matrix}$.

Aus ihm wurde die Base durch Schütteln mit Natronlauge freigemacht und mit Wasserdämpfen destilliert:

---

[1]) Ber. **11**; 1760 (1878).

Benzylanilin.

$C_6H_5N{<}^{H}_{C_7H_7}$ oder $C_{13}H_{13}N$.

Durch Verseifung des Benzylformanilids erhalten, hatte die gleichen Eigenschaften als ein aus Benzylchlorid und Anilin zum Vergleiche hergestelltes Produkt (nach Fleischer[1]). Auch bei der Verseifung des Benzylformanilids durch 5stündiges Kochen mit Kalilauge wurde es erhalten. Aus Alkohol viermal umkrystallisiert (Anwendung von Kältegemisch nötig wegen grosser Löslichkeit) zeigte es endlich den konstanten Schmp. 37—38°, während Bernthsen[2]) den Schmp. 32° angiebt.

Der Siedepunkt des reinen Produkts liegt bei 181—182°/13 mm. Das durch Verseifung des Benzylformanilids hergestellte Benzylanilin ergab bei der Analyse:

0,1268 g Subst.: 0,0849 g H_2O; 0,3968 g CO_2
0,0908 g Subst.: 6 ccm N (19,5°; 738 mm).

	Gefunden:	Ber. für $C_{13}H_{13}N$
H	7,46 %	7,11 %
C	85,35 %	85,24 %
N	7,39 %	7,65 %.

Benzylformanilid aus Benzylanilin.

Die Darstellung war die gleiche wie die des Formanilids, erforderte nur längere Erhitzungszeit. Benzylanilin wurde mit überschüssiger 100%iger Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das nach erfolgter Destillation erhaltene Produkt zeigt die gleichen Eigenschaften wie das aus Silberformanilid erhaltene, hat also den Sdp. 196—200°/11 mm, unrein den Schmp. 42°, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin auf 48–49° steigt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in siedendem (in 2 Gewichtsteilen). Aus solcher Lösung

1) Ann. **138** 226 (1866).
2) l. c.

fällt beim Erkalten auf Zimmertemperatur das Produkt ölig aus. Löst man jedoch 1 Gewichtsteil in ca. 13 Gewichtsteilen Ligroin auf, so scheidet sich beim Erkalten auf Zimmertemperatur kein Öl mehr aus und beim Impfen mit einem kleinen Krystall bilden sich rasch sternförmig gruppierte Nädelchen, die sich stark vermehren, wenn man die Lösung durch Eis abkühlt.

Die Analysen stimmten auf Benzylformanilid:

0,1334 g Subst.: 0,3885 g CO_2; 0,0761 g H_2O

0,1682 g Subst.: 10,4 ccm N (17,5°; 736 mm).

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
C: 79,44%	79,62%
H: 6,38%	6,16%
N: 6,92%	6,63%.

Das so erhaltene Produkt ist nur wenig mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet beim Einleiten von Salzsäuregas in die abgekühlte, ätherische Lösung keinen Niederschlag. Bei 320—340° (Sdp. bei gewöhnlichem Druck) spaltet es ein Gas ab, das mit leuchtender Flamme brennt, also nicht Kohlenoxyd allein sein kann, wie zu erwarten war:

Zur Untersuchung des Erhitzungsproduktes wurden 10 g reinen Benzylformanilids 8 Stunden auf 320° im Einschmelzrohr erhitzt. Das Erhitzungsprodukt wurde fraktioniert. Ein Teil desselben zeigte den niedrigeren Siedepunkt 181—182° 12 mm des Benzylanilins, erstarrte im Kältegemisch, war verhältnismässig leicht löslich in Ligroin und zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 37° des Benzylanilins. Cirka 50% des Ausgangsmaterials hatten den unveränderten Sdp. des Benzylformanilids beibehalten.

2. Benzylierung des Silberformanilids.

Zu überschüssigem Silbersalz (66 g) wurde Benzyljodid in ungenügender Menge (60 g statt 64 g) innerhalb 10 Stunden nach und nach zugegeben. Beide Verbindungen waren in der gleich grossen Menge absoluten Äthers suspendiert, bezw. gelöst. Die

übrigen Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der ersten Benzylierung. Nach Filtrieren und Entfernen des Äthers hinterblieben 55 g Rohöl (cirka 90% der zu erwartenden Menge an Benzylierungsprodukt). Dieselben wurden unter Anwendung von Äther als Lösungsmittel mit 800 ccm 8%iger Schwefelsäure gewaschen. In Schwefelsäure löslich waren 14 g oder cirka 26%. Dieser lösliche Teil ergab beim Fraktionieren 6 g Öl vom Sdp. 181—183° des Anilins, das als solches durch Chlorkalkreaktion, Isonitrilreaktion und Überführung in Acetanilid gut charakterisiert werden konnte. 5 g des Öls zeigten den Sdp. 200—250° und bildeten einen dunkelgefärbten Syrup, der nicht weiter untersucht wurde und auch bei 4wöchentlichem Stehen in der Kälte keine feste Substanz ausschied.

Der in Schwefelsäure unlösliche Teil (40 g) wurden fraktioniert:

1. Fraktion: 19 g oder cirka 50% zeigten den Sdp. 89 bis 90°/12 mm oder 194—195°/747 mm nach öfterem Destillieren. Das farblose Öl, dass sich beim Stehen an der Luft rasch gelb-rot färbt und schwachen, aber charakteristischen Geruch nach bitteren Mandeln zeigte, erwies sich als stickstofffrei und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Analysen stellten die Identität mit

Ameisensäurebenzylester $C_6H_5—CH_2—O—C^{—H}O$ fest:

I. 0,1470 g Subst.: 0,3795 g CO_2; 0,0835 g H_2O

II. 0,1828 g Subst.: 0,4755 g CO_2; 0,1017 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_8O_2$:
	I.	II.	
C:	70,42%	70,95%	70,58%
H:	6,36%	6,23%	5,88%

Bei der Verseifung des Öls mit alkoholischer Kalilauge erhielt ich als Verseifungsprodukt bei 202° (gewöhnlichem Druck) siedenden Benzylalkohol. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Vakuum destilliert. Bei 40°/11 mm ging eine sauer reagierende, stechend riechende, wässrige Flüssigkeit über, die, genau mit Natriumkarbonat neutralisiert, mit Silbernitrat-

lösung einen weissen Niederschlag ergab. Das zweite Verseifungsprodukt ist also Ameisensäure.

Zur besseren Identifizierung suchte ich den bisher unbekannten Ameisensäurebenzylester auch aus Benzylalkohol direkt herzustellen. In einer ätherischen Lösung von 10 g Benzylalkohol (1 Molekül) und 4 g 100%iger Ameisensäure (1 Molekül) wurde unter starker Kühlung während 1/4 Stunde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der verwendete Benzylalkohol zeigte den richtigen Sdp. 202—204°. Durch die Säureeinwirkung färbte sich das Gemisch dunkelrot. Es wurde mit Wasser und dann kurze Zeit mit Sodalösung geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ameisensäure ging nicht über. Der Siedepunkt des Benzylalkohols war bloss um 5° gesunken, doch hatte sich ein bittermandelölartiger Geruch eingestellt. Da ich auf diese Weise keine gute Trennung von unverändertem Benzylalkohol erhalten konnte, wurde die Fraktion von 194—196° einer zweiten Behandlung mit Salzsäuregas und Ameisensäure unterworfen und nun durch viermaliges Fraktionieren ein bei 194—196° siedendes, analysenreines Öl erhalten von gleichem Geruch, gleicher Farbenveränderung beim Stehen, gleicher Leichtlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. Eine Analyse des halogenfreien Produkts ergab:

0,1729 g Subst.: 0,4459 g CO_2; 0,0922 g H_2O.

Gefunden: 70,35% C; 5,96% H

Ber. für $C_8H_8O_2$: 70,58% C; 5,88% H.

Die Identität dieses Esters mit der 1. Fraktion des in Schwefelsäure unlöslichen Teiles des Benzylierungsrohöls war also festgestellt.

2. Fraktion der 2. Benzylierung: 8 g oder 20% zeigten nach öfterer Destillation den Sdp. 160—165° 17 mm, das Destillat war trotz sorgfältiger Reinigung nicht farblos zu erhalten. Die Analysenresultate stimmen nicht auf Phenylformimidobenzyläther:

0,1448 g Subst.: 0,3531 g CO_2; 0,0747 g H_2O

0,1032 g Subst.: 9 ccm N (20°, 761,5 mm).

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
C: 66,59%	79,62%
H: 5,81%	6,16%
N: 9,99%	6,63%.

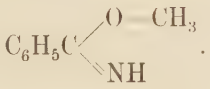
2 g des Körpers wurden 6 Stunden auf 240° im Rohr erhitzt und dann destilliert: Dabei erhielt ich 1,0 g vom Sdp. 70—80° 12 mm oder 181° (gewöhnlicher Druck); das Öl zeigte Isonitrilreaktion und gab beim Acetylieren Acetanilid vom Schmp. 110°.

1,5 g des Körpers wurden mit Kalilauge verseift. Als Verseifungsprodukte traten auf: 0,7 g vom Siedepunkt des Anilins und 0,1 g vom Schmp. 36° des Benzylanilins. Eine Identifizierung des Körpers gelang nicht. Jedenfalls ist er ein Gemisch verschiedener Körper; er zeigte sich auch in geringem Masse halogenhaltig.

3. Fraktion der 2. Benzylierung: 5 g vom Sdp. 165 bis 190° / 12 mm. Diese Fraktion erhielt auch nach 5maliger Destillation keinen konstanten Siedepunkt.

4. Fraktion der 2. Benzylierung. Dieselbe bestand aus 4 g (10%) Benzylformanilid vom Sdp. 198° / 11 mm und vom Schmp. 48° nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin. Bei der ersten Benzylierung mit überschüssigem Benzyljodid waren in 30 g Rohöl 8 g Benzylformanilid oder 27% entstanden.

Benzimidomethyläther.

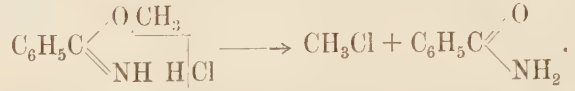


Derselbe wurde zum ersten Male von H. L. Wheeler sowohl nach Tafel und Enoch aus Silberbenzamid und Jodmethyl als auch nach Pinner aus Benzonitril, Methylalkohol und Salzsäuregas hergestellt und in seinen Eigenschaften vom genannten Autor [1]) und von Bushong [2]) beschrieben.

Auch ich stellte den Äther zuerst aus Silberbenzamid her, dann der Einfachheit halber aus Benzonitril, welch letzteres ich nach der Sandmeyer'schen Reaktion [3]) mir in grösseren Mengen verfertigte. Ich bestätigte die Siedepunktsangabe zu 87—89° 9 mm und habe zu den Eigenschaften nur nachzutragen, dass der salz-

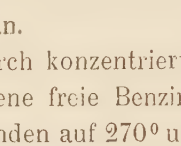
[1]) Am. J. **17**, 397 (1895) **20**, 68 (1898).
[2]) Am. J. **18**, 490 (1896).
[3]) Ber. **17**, 2653 (1884).

saure Benzimidomethyläther bei 117° schmilzt unter Aufschäumung und Zersetzung, dann bei 115° wieder erstarrt, um dann bei 127° zu schmelzen (Schmp. des Benzamids). Die Zersetzung erfolgt also in folgender Weise:



Die gleiche Zersetzung hat Pinner schon beim Äthyläther nachgewiesen und führt auch Gabriel[1]) beim Benzimido-β-chloräthyläther an.

Der durch konzentrierte Kaliumkarbonatlösung aus dem Salze ausgeschiedene freie Benzimidomethyläther wurde 14 Stunden auf 250°, 6 Stunden auf 270° und 6 Stunden auf 280° im geschlossenen, luftleeren Rohre erhitzt, ohne dass äusserlich eine weitergehende Zersetzung bemerkbar war. Es schieden sich dann nach dem Erkalten wenig nadelförmige Krystalle aus, die sich in der Kältemischung etwas vermehrten und durch ihren Schmp. 231° als



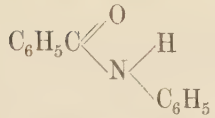
Kyaphenin charakterisiert wurden. Dieses tritt, wie bereits Pinner und später Wheeler anführt, auch immer beim Stehenlassen des Äthyläthers auf. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit wurde bei gewöhnlichem Drucke destilliert. Das in die mit Eis gekühlte Vorlage übergehende Öl zeigte den Sdp. 66—67° des Methylalkohols, der als solcher nachgewiesen wurde durch Überführung in Dimethyloxalat vom Schmp. 51° nach Erlenmeyer[2]). Der Rückstand wurde im Vacuum destilliert und zeigte den Sdp. 69° / 10 mm des Benzonitrils, auch dessen charakteristischen Geruch. Dieses wurde als solches identifiziert durch abermalige Überführung in den salzsauren Benzimidomethyläther nach Pinner; letzterer zeigte die ihm zukommenden Eigenschaften. Hiemit war die Spaltung in diese zwei Komponenten beim Erhitzen nachgewiesen.

---

[1]) Ber. **25** II. 2386 (1892).

[2]) J. (1874) 572.

Benzanilid.



wurde von Gerhardt[1]) aus Benzoylchlorid und Anilin beim Schütteln in benzolischer Lösung hergestellt. Über ein Natriumbenzanilid konnten in der Litteratur keine Angaben gefunden werden. Bloss Cohen und Archdeacon[2]) führen an, dass eine ätherische Lösung von Benzanilid mit gepulvertem Natriumäthylat ein Doppelsalz gibt von der Zusammensetzung $C_6H_5C(=O)NHC_6H_5 \cdot C_2H_5ONa$. Ebensowenig fand ich Angaben über

Silberbenzanilid.

Deshalb führte ich folgende Versuche aus:

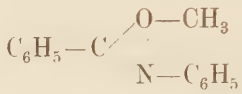
1. Zu einer Mischung von äquimolekularen Mengen von Benzanilid und Silbernitrat in verdünntem Alkohol wurde 1 Molekül alkoholische Natronlauge gegeben.
2. In einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Benzanilid wurde ein Atom Natriumdraht gelöst, die Lösung dann mit 1 Molekül in Alkohol gelöstem Silbernitrat versetzt.
3. Ein Atom Natriumdraht wurde für sich in absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung zum Gemisch einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Benzanilid und 1 Molekül Silbernitrat gegeben.
4. Es wurde in ähnlicher Weise operiert mit bei 200° im Wasserstoffstrom hergestelltem, trockenem, alkoholfreiem Natriumäthylat, Silbernitrat und Benzanilid.

In allen 4 Fällen erhielt ich einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich als stickstofffreies Silberoxyd erwies. Silberbenzanilid existiert also nicht. (Die gleichen Versuche, ausgeführt zur Darstellung von Silberacetanilid und des Silbersalzes des Paramido-

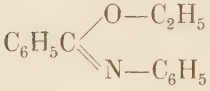
1) Ann. **60**, 311 (1846).
2) Ber. **29** IV. 176 (1896).

acetessigesters, hatten die gleichen negativen Resultate.) Um daher zu dem

Phenylbenzimidomethyläther

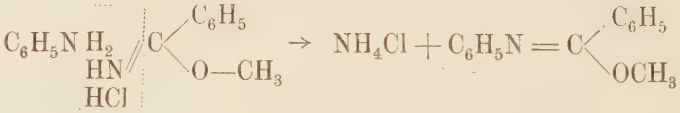


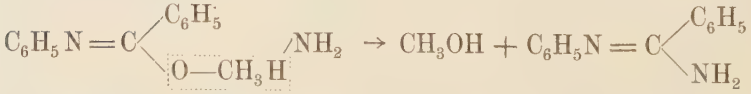
zu gelangen, musste ich nach Lossen[1]) operieren, der aus dem salzsauren Benzimidoäthyläther $C_6H_5C(O{-}C_2H_5)=N{-}H.\,HCl$ beim Verreiben und längerem Stehenlassen mit Anilin ein Öl erhielt, das nach der Analyse sich als Phenylbenzimidoäthyläther



erwies.

Ich unterwarf also den salzsauren Benzimidomethyläther dieser Operation, vermied dabei aber sorgfältig einen Ueberschuss an Anilin, um bei der folgenden Destillation eine Einwirkung desselben auf den Imidoäther, d. h. Amidinbildung zu verhindern. Die Ausbeute an Rohöl war immer eine geringe, da durch Einwirkung des austretenden Ammoniaks auf das Ausgangsprodukt stets grosse Mengen von salzsaurem Monophenylbenzenylamidin auftraten, wie dies schon Lossen anführt:





Nachdem die Mischung 24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden, wurde sie mit absolutem Äther ausgezogen und sofort destilliert. Es zeigte sich, dass der Phenyl-

[1]) Ann. **265**, 138 (1891).

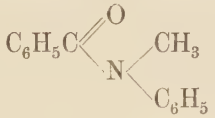
benzimidomethyläther bei 145–150° 9 mm fast unzersetzt überging. Von seinen Eigenschaften ist zu erwähnen, dass er nach der Destillation nicht im Kältegemisch erstarrt, dass er ziemlich beständig ist, da er nach zweistündigem Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge am Rückflusskühler sich als unzersetzt erwies und den gleichen Siedepunkt beibehielt. Eine Stickstoffbestimmung ergab den unveränderten Stickstoffgehalt:

0,099 g Subst.: 6,1 cm N (20°; 749,5 mm)

Gefunden 6,95% Berechnet 6,63%.

Der Phenylbenzimidomethyläther ist mit Wasserdämpfen verhältnismässig leicht flüssig. Die günstigste Umlagerungstemperatur ist 270°. Der Siedepunkt des Destillats war gestiegen (175—180° 9 mm). Dasselbe wurde als

Methylbenzanilid



charakterisiert, da es die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Methylanilin und Benzoylchlorid nach Hepp[1]) und Hess[2]) direkt hergestellte Methylbenzanilid. Demzufolge ging das Umlagerungsprodukt bei der Destillation als dickflüssiger Syrup über, der beim Reiben erstarrte und dann bei 66—67° schmolz. Es zeigte den gleichen Siedepunkt 175—180°/11 mm wie das Benzoylierungsprodukt, welch letzteres den Schmp. 65—68° zeigte. Nach Hepp und Hess soll Methylbenzanilid bei 59–63° schmelzen und bei 315—330° unter gewöhnlichem Luftdruck sieden. Bei der Verseifung erhielt ich ein Rohöl, welches, acetyliert und aus Äther mehrfach umkrystallisiert, den Schmp. 102–104° des Methylacetanilids zeigte. Dieses hatte die gleichen Eigenschaften wie das beim Phenylformimidomethyläther erhaltene Endprodukt. Eine Wanderung des Alkyls an den Stickstoff war also auch hier eingetreten.

1) Ber. **10**, 329 (1877).
2) Ber. **18**, 685 (1885).

β-Succinylhydrazin oder 1-Phenyl-3,6O-piperazon

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—NH \\ | \qquad\quad \| \\ CH_2—CO—N—C_6H_5 \end{array}$$

wurde nach den von Michaelis[1]) gemachten Angaben aus 1 Molekül Succinylchlorid[2]) (21 g) und 1 Molekül salzsaures Phenylhydrazin (15 g) durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade hergestellt. Letzteres erhielt ich aus einer ätherischen Lösung von frisch destilliertem Phenylhydrazin beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas nach öfterem Waschen mit trockenem Äther vollkommen weiss und vom richtigen Schmelzpunkt 244°. Ich konnte dabei die schon von Michaelis angeführte Thatsache einer sehr schlechten Ausbeute bestätigen. (8 g statt 25 g = 32% der Theorie). Das Produkt zeigte den richtigen Schmp. 199°, erwies sich aber entgegen den Angaben Michaelis als in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Ein Teil löst sich in 38 Gewichtsteilen siedendem Wassers.

Silbersalz:

Dasselbe wurde erhalten, indem man zu einer heissen wässrigen Lösung des Piperazons ein Molekül Silbernitrat zufügte und dann ein Molekül Natronlauge zutröpfeln liess. Das ausfallende Silberoxyd löst sich beim Umrühren sofort auf und beim Erkalten fällt fast rein weisses Silbersalz in Form feiner Nädelchen aus. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder noch schneller beim Abdampfen der Lösung im Vacuum erhält man noch reichliche Mengen des Salzes. Ein Abdampfen der Lösung unter Luftdruck ist zu vermeiden, weil sonst die Flüssigkeit und dadurch das ausfallende Salz sich schwarz färbt, was auch geschieht, wenn das Salz beim Umkrystallisieren aus Wasser mit demselben zu lange gekocht wird. Das so erhaltene Silbersalz kann bei 60—70° ohne Zersetzung oder Schwarzfärbung getrocknet werden. Silberbestimmungen

---

[1]) Ber. **26**, 675 (1893).

[2]) Dasselbe wurde von Kahlbaum bezogen.

ergaben einen etwas zu geringen Wert an Silber, ein Zeichen, dass beim Umkrystallisieren aus Wasser schon etwas Zersetzung eingetreten war.

I. 0,3051 g Subst.: 0,1431 g Ag Cl.
II. 0,4064 g Subst.: 0,1916 g „ „

Gefunden:	Berechnet:
(I.) 35,30 % Ag. (II.) 35,48 % Ag.	36,36 %.

Trockene Methylierung:

7 g des trockenen Silbersalzes wurden mit der zehnfachen der berechneten Menge Jodmethyl (33 g) 14 Stunden lang geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des überschüssigem Jodmethyls blieb ein braungefärbtes Oel zurück, das beim Reiben erstarrte und zunächst aus Ätheralkohol umkrystallisiert wurde, dann aus Alkohol, weil es sich nun als in Äther sehr schwer löslich erwies. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant auf 146—147° (Michaelis' Produkt hat Schmp. 180°). Ich erhielt 0,82 g oder 26,5 % der Theorie. Das Produkt ist löslich in heissem Wasser, heissem Alkohol und Benzol (Michaelis' Produkt ist in Benzol nicht löslich), unlöslich in Äther und Ligroin. Analysenresultate stimmten auf das Methylprodukt:

0,1381 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,0735 g H_2O
0,1314 g Subst.: 16,1 ccm N (20°, 751,5 mm)

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$
C: 64,87 %	64,71 %
H: 5,96 %	5,88 %
N: 13,85 %	13,72 %

Umlagerungsversuche:

1. 0,25 g zwei Stunden auf 150°, fünf Stunden auf 240—250° im Schwefelsäurebad erwärmt. Dunkelbraunfärbung. Erstarrtes Produkt, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt keine Schmelzpunktänderung.

   4 g zehn Stunden auf 250—280° erwärmt. Fast vollständige Zersetzung zu harzigem Produkt. Starker Geruch nach

Methylamin. Das Harz wurde mit Wasser ausgekocht, das Wasser im Vacuum entfernt. Es hinterblieb geringe Menge weisser Nadeln vom unveränderten Schmp. 147—148°.

2. Nach Wheeler: 0,4 g zehn Stunden auf 100° mit überschüssigem Jodmethyl erwärmt: 0,35 g Rohkrystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, ebenfalls keine Schmelzpunktsänderung zeigten.

Nasse Methylierung:

1. Nach Michaelis[1]) scheidet sich in alkoholischer Lösung in der Wärme sofort Jodsilber aus. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand (0,14 g), aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weisse Nädelchen, die Winkel von ca. 50° zeigen, in Äther unlöslich, in heissem Wasser löslich sind und den Schmp. 198—200° zeigen.

2. 3 g Silbersalz in 300 g Wasser gelöst. Die kalte Lösung wird mit mehr als ein Molekül Jodmethyl (3 g) 10h lang geschüttelt. Die ausgeschiedene, schwarz gefärbte Silberverbindung ergab nach dem Filtrieren beim Auskochen mit Wasser und Alkohol keinen Gehalt an löslicher Substanz. Das Wasser wurde im Vacuum abdestilliert, der Rückstand war, silberfrei in heissem Wasser und Alkohol löslich. Aus letzterem umkrystallisiert, erhielt ich 0,25 g analysenreine Substanz in Form weisser Nädelchen von gleicher Beschaffenheit wie oben und vom Schmp. 198—200°.

Analysen ergaben:

0,1082 g Subst.: 0,2495 g CO_2, 0,0505 g H_2O
0,1315 g „ : 16,9 ccm N (21°, 757,5 mm)

Gefunden:	Ber. für: $C_{10}H_9O_2N_2 \cdot H$;	$C_{10}H_9O_2N_2 \cdot CH_3$
C: 62,89 %	63,16 %	63,49 %
H: 5,22 %	5,26 %	5,88 %
N: 14,58 %	14,73 %	13,72 %

Es war also das Piperazon zurückgebildet worden.

[1]) l. c.

II.

Verhalten des Äthoxyfumarsäureesters beim Erhitzen.

Natriumoxalessigester:

Derselbe wurde nach W. Wislicenus und Arnold[1]) aus Essigester, Oxalsäureäthylester und trockenem Natriumäthylat hergestellt. Das entstandene Natriumsalz (schwach gelb gefärbt) lässt sich nur dann gut absaugen und reinigen, wenn man nur wenig Substanz auf einmal auf die Nutsche bringt. Trocknen bei erhöhter Temperatur erwies sich als unvorteilhaft. Daher liess ich das Natriumsalz immer bis zur Gewichtskonstanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen.

Silberoxalessigester:

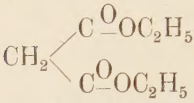
wurde aus dem Natriumsalz nach Angaben von Nef[2]) hergestellt. Nach dem Absaugen, Nachwaschen mit Alkohol, Äther, Äther absol. und nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier auf der Filterpresse hinterbleibt bei vorsichtigem Arbeiten eine bloss hellgrau gefärbte Masse, die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Äthoxyfumarsäurester:

Zur Herstellung benützte ich z. B. 30 g Silbersalz und 45 g Jodäthyl und verfuhr nach den Angaben von Nef[3]). Erhielt dabei nach dem Reinigen mit Natronlauge ein Rohöl, das die richtigen Siedepunkte beim Destillieren ergab, und keine Eisenchloridreaktion zeigte. (Sdp. 130°/11 mm, 136°/16 mm, 143°/17 mm, 148°/18 mm, 159—161/30 mm) Bei den Erhitzungsversuchen stellte sich heraus, dass der Ester in einer Kohlensäureatmosphäre auch bei gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt siedet. (Sdp. 258—259°). Die Zersetzungstemperatur

1) Ann. **246**, 316 (1888).
2) Ann. **276**, 227 (1893).
3) l. c.

lag bei 280—290°. Das Erhitzungsprodukt war bräunlich gefärbt und zeigte den Sdp. 196—199°, keine Eisenchloridreaktion. Analysen ergaben die Bildung von Malonsäurediäthylester

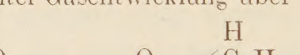

oder $C_7H_{12}O_4$.

0,1135 g Subst.: 0,2185 g CO_2; 0,0750 g H_2O

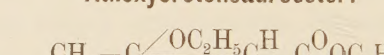
Gefunden:	Ber. für $C_7H_{11}O_4 \cdot H$;	$C_7H_{11}O_4 \cdot C_2H_5$
C: 52,52 %	52,50 %	57,45 %
H: 7,39 %	7,50 %	8,51 %

Nebenprodukt:

Beim Ansäuern der zur Reinigung des Äthoxyfumarsäureesters gebrauchten Natronlauge fällt ein Oel aus, das rote Eisenchloridreaktion zeigt und den Sdp. 140—142°/18 mm; bei gewöhnlichem Druck destilliert es unter Gasentwicklung über zwischen 215—245°.

Äthyloxalessigester  hat den Sdp. 136—138°/20 mm nach Wislicenus[1]).

Äthoxycrotonsäureester:



Derselbe wurde mir von Herrn Prof. Wislicenus zur Verfügung gestellt. Er hatte den Schmp. 30° und den Siedepunkt 154° und zeigte vor dem Erhitzen keine, nach dem Erhitzen die rote Eisenchloridreaktion des Acetessigesters.

---

[1]) Ann. **246**, 337 (1888).

Lebenslauf.

Ich, Max Goldschmidt, bin geboren zu München am 13. August 1877 als Sohn des Kaufmanns J. Goldschmidt und seiner Frau Sophie, geb. Railing. Ich bin israelitischer Konfession.

Meine Vorbildung erhielt ich vom Oktober 1888 ab auf der Ludwigskreisrealschule zu München und vom Oktober 1891 ab auf der Luitpoldskreisrealschule, welche ich im Juli 1894 mit dem Zeugniss der Berechtigung zum einjährigfreiwilligen Dienst verliess, um mich an der kgl. Industrieschule München dem chemischen Fache zu widmen. Im Juli 1896 verliess ich die kgl. Industrieschule mit dem Zeugnis zur Berechtigung zum Besuche der Polytechnikas. Ich bezog im Oktober 1896 das kgl. Polytechnikum München, um dort im Juli 1898 das Vorexamen zum Fachexamen der chemisch-technischen Abteilung abzulegen. Nachdem ich dort noch ein Semester zugebracht, bezog ich im April 1899 mit Erlaubnis des hohen kgl. bayr. Kultusministeriums die Universität Würzburg. Pfingsten 1899 bestand ich dort die Verbandsprüfung. Unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Wislicenus arbeitete ich sodann im chemischen Laboratorium bis Januar 1901.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Professoren und Docenten:

in München:

Dr. E. List, Dr. W. v. Miller, Dr. Kiliani, Dr. Lipp, Dr. Schultz, Dr. W. v. Bayer, Dr. Thiele, Dr. Oebbeke, Dr. Sohnke, Dr. Ebert, Dr. Harz, Dr. Voit, Ultsch, Fischer, Dr. Hofer, Dr. Eibner, Dr. v. Hertz, Dr. v. Reber.

in Würzburg:

Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Reitzenstein, Dr. Beckenkamp, Geheimrat Dr. v. Röntgen.

Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren:

in München:

Dr. List, Dr. W. v. Miller, Dr. Sohnke, Dr. Ebert, Dr. Voit, Dr. Oebbeke, Dr. Harz, Dr. Hofer.

in Würzburg:

Dr. Hantzsch, Geheimrat Dr. v. Röntgen, Dr. Wien, Dr. Beckenkamp.